

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60189866
PUBLICATION DATE : 27-09-85

APPLICATION DATE : 09-03-84
APPLICATION NUMBER : 59045897

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : YASUDA HIDEO;

INT.CL. : H01M 4/52

TITLE : COBALT HYDROXIDE POSITIVE ELECTRODE PLATE

ABSTRACT : PURPOSE: To increase the active material utilization factor of a cobalt hydroxide positive electrode and stabilize the charging/discharging characteristics by using a product obtained by processing a mixed solution of Co and Ni of a specific content as an active material.

CONSTITUTION: An alkaline aqueous solution such as sodium hydroxide containing an oxidizing agent such as sodium hypochlorite is gradually added to a mixed solution of Ni and Co such as cobalt sulfate with a Ni content of 35~ 65wt% and nickel sulfate, then they are left quietly. The precipitate thus produced is filtered, washed with warm water and dried, then crushed. This powder is mixed with graphite, etc. and is molded by pressure to form a cobalt hydroxide positive electrode plate. This positive electrode plate has the high utilization factor of the active material, thus a cobalt cadmium cell, a cobalt zinc cell, etc. with a high capacity can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-189866

⑮ Int. Cl.⁴
H 01 M 4/52

識別記号 庁内整理番号
2117-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水酸化コバルト正極板

⑯ 特 願 昭59-45897

⑰ 出 願 昭59(1984)3月9日

⑱ 発 明 者 安 田 秀 雄 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

水酸化コバルト正極板

2. 特許請求の範囲

1. コバルトおよびニッケル中のニッケルの含有量が35～65wt%のコバルトとニッケルとの混合溶液、例えば硫酸コバルトと硫酸ニッケル、塩化コバルトと塩化ニッケルあるいは硝酸コバルトと硝酸ニッケル等の混合溶液を酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウム、シュウ酸あるいはペルイオクソ硫酸カリウム等とアルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水溶液とで処理して得られる生成物を正極活性物質として用いることを特徴とするアルカリ電池用水酸化コバルト正極板。

3. 発明の詳細な説明

現在使用されている二次電池には鉛電池、ニッケル・カドミウム電池および銀電池がある。現実には用途に応じてこれらの電池の中から二次電池を選択することを余儀なくされているといっても

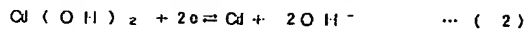
よい。したがって、種々の二次電池例えば水溶液系においてはニッケル・亜鉛電池、非水溶液系においてはナトリウム・イオン電池等の開発がおこなわれているが成功していない。

特にニッケル・亜鉛電池は鉛電池に比して高エネルギー密度化が可能のため、その実現が期待されているが、亜鉛負極板のデンドライト成長 (Dendrite growth)、それにともなうシェイプチェンジ (Shape change) やデンシフィケーション (Densification) あるいはパシベーション (Passivation) の問題があるために実用化に至っていない。

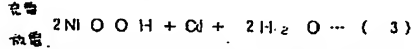
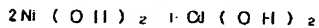
一方、特殊な例であるが電解液に水酸化カリウム水溶液を用いた二酸化マンガン・亜鉛電池、いわゆるアルカリマンガン電池がある。この電池は先の亜鉛の問題点が存在するが、それ以上に二酸化マンガンの充電効率が低いという欠点と高率放電ができないという問題点があり、充放電サイクル数として100サイクルを越えることは困難である。

また、先に述べた銀電池、すなわち酸化銀・亜鉛電池は高率放電が可能であり、エネルギー密度も大きい。が亜鉛の根本的な問題の他に、酸化銀が電解液に銀酸イオン ($\text{Ag}(\text{OH})_2^-$) として溶けだし、ヒバレータを酸化してその材質を劣化するという致命的な欠点があるために、リサイクル寿命としてはこの電池も 100 サイクルを超えることは難しい。

一方、ニッケル・カドミウム電池は高い信頼性があり、また密閉化が可能であるために、近年、ビデオや玩具等のポータブル電源として広く用いられてきている。この電池の正極板の充放電反応は (1) 式で、負極板のそれは (2) 式で示される。



したがって、全反応は (3) 式となる。

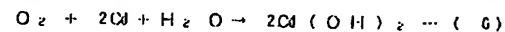
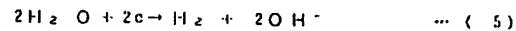


充電が終了して過充電領域になると正極板では酸

素が (4) 式によって発生する。



一方、負極板では電解液が多量にあるフラッシュタイプの場合は、水素が (5) 式によって発生するが、電解液を少なくした密閉形電池の場合には、(4) 式で発生した酸素は負極板上で (6) 式によって吸収される。



この (6) 式によるガス吸収の反応速度は酸素の分圧の一次式にしたがうので、ガス吸収反応を促進させるためには酸素の分圧が大きくなってより耐圧性の高い電池ケースを用いれば、それだけ急速充電が可能となる。一般的に 0.3C A 以上の急速充電をおこなう密閉形電池としては、耐圧が大きい鉄にニッケルメッキを施した円筒形のケースを用い、さらに 5~15K g/cm² で作動する安全弁を取りつけている。

一方、ポータブル電源用電池としては、エネルギー密度の大きい電池が一層望まれるようになって

てきている。このエネルギー密度すなわち容積効率や重量効率を増加させるためには、通常用いられている円筒形の電池よりもエネルギー密度を大きくすることができる角形の電池の方が有利であり、とくに 2 個以上連結して用いる場合には、その利点がさらに大きくなる。ところが角形のケースを用いた場合には、円筒形のケースを用いた場合に比して耐圧性が著しく劣るという欠点がある。通常、角形のケースを用いる場合には 1K g/cm² 程度以上になると鉄製の場合でも変形がおり、樹脂製の場合には破損する場合もある。そのために、低圧で作動する安全弁が取り付けられているが、急速充電をおこなうと弁から液もれが発生する。したがって、角形電槽を用いた密閉形ニッケル・カドミウム電池は 0.3C A 以上の電流で過充電することはできないといつてよい。

そこで過充電を防止するために定電圧充電を行ない、ある一定電圧に達した場合に充電を打切る方法があるが、正極から発生する酸素の電位と充電終止の電位との差が少なく、その差も電圧が上

昇すると小さくなるので、この充電方法は信頼性に欠ける。その他に正極から発生した酸素を第 3 電極で検出して充電を打切る方法があるが、この場合も酸素の検出能力への信頼性に欠け、さらに第 3 電極を電池内へ挿入してセッティングする煩雑さがある。このような急速充電をおこなって過充電をしない場合には、さらにつぎに述べるような本質的な 2 つの問題点が存在する。

その 1 つは正極活性物質である水酸化ニッケルの充電効率が低いために、前回の放電容量の少くとも 120% を充電しなければ、もとの充電状態に回復しないことである。したがって、充放電リサイクルが進むと、放電容量が徐々に低下することになる。

他の 1 つはこの水酸化ニッケル正極板は、長時間使用しないでおくとニイジング効果やライピング効果と呼ばれる現象がおり、充電初期から酸素の発生がおこって充電効率が著しく低下し、放電容量が減少することである。後者の効果を除去するためには、一般的に酸素の発生領域まで過充

出したり、充放電リサイクルを繰り返さなければならぬ。

しかしながら、ニッケル・カドミウム電池の角形電池とくに密閉形の場合には耐圧の関係から、0.3C A以上の急速充電をおこなうことは事実上不可能であり、現在までこのような電池の実用化に成功していない。

最近、ニッケル・亜鉛電池やニッケル・カドミウム電池の正極活性物質として従来の水酸化ニッケルを用いるのではなく、水酸化ニッケルを固溶させた水酸化コバルトを用いることにより、亜鉛負極板のデンドライト成長、シェイプチェンジおよびアンシフィケーションの問題をはば解決したコバルト・亜鉛電池、そして水酸化ニッケルのライビング効果の問題点を克服して急速充電が可能なコバルト・カドミウム電池が提案されている。前者の電池では、水酸化コバルト正極板の充電効率が極めてよいために過充電をおこなう必要がない点に着目し、過充電領域においてとくに発生する亜鉛のデンドライト成長、それにひきつづいてお

こるシェイプチェンジやアンシフィケーションをほぼ完全に抑制することができると利用したものである。後者の電池では、水酸化コバルト正極板はアルカリ電解液中に長時間放置していても充電が困難にならない点を利用したものである。

この水酸化コバルト正極板は一度充電するとはほとんど放電が不可能なオキシ水酸化コバルトになるため水酸化コバルトのみの単一相の活性物質では実用化が不可能で、水酸化コバルトに水酸化ニッケルを固溶させて始めて、上記2種類の電池の実用化が可能となる。この水酸化コバルトに水酸化ニッケルを固溶させる方法は、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを添加するという従来公知の方法と逆である。この従来公知の手段すなわち水酸化ニッケルに水酸化コバルトを添加する方法を用いた報告としては、例えば電気化学31 238(1963)やG S News 37 84(1978)があり、その結果によれば水酸化コバルトは20wt% $[\text{Co} / (\text{Ni} + \text{Co}) \times 100]$ までしか水酸化ニッケルと固溶しない。逆にいえば水酸化ニッケルは20wt%まで水酸化コ

バルトを固溶することになる。

上述したような水酸化コバルト正極板の性質は水酸化コバルトの含有量が35wt%以上好ましくは50wt%以上になると明確に現われる。したがって、もし水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが1:1の組成で完全に固溶体を形成させることができる利用率は100%となるはずである。しかしながら、実際には上述したように20wt%程度までしか固溶しないので、水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが1:1の組成のものは水酸化コバルト正極板の性質を示すが充放電に因与する水酸化コバルトは水酸化ニッケルに固溶した20wt%のみである。したがって、活性物質として利用できるコバルトおよびニッケルはコバルトとニッケルとの総量の60% $((1 + 1 \times 0.2) / (1 + 1) \times 100)$ となる。この値を向上させるためには水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域を広げればよいがすでに述べたように、従来、水酸化コバルトの固溶領域は20wt%程度が限度であると考えられていた。

本発明はコバルトとニッケルとの混合溶液、例えば硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合溶液を次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤と水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液とで処理して得られる生成物を活性物質として用いた水酸化コバルト正極板は、コバルトとニッケルとの酸性溶液をアルカリ水溶液で処理して得られる活性物質を用いた従来の水酸化コバルト正極板に比較して、その活性物質利用率が高く、しかも、その活性物質は充放電を繰り返しても安定して作動することを見出したことに基づくものである。

つぎに本発明の実施例ならびにその効果について説明する。

[実施例 1]

20℃、2Mの硫酸コバルトと2Mの硫酸ニッケルとの混合水溶液2ℓを攪拌しながら0.5Mの次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を含む3Mの水酸化ナトリウム水溶液6ℓを徐々に加入のち、2時間静置する。その後フィルターで沈殿物を濾過して湯洗したのち110℃で1時間乾燥する。その

授ボールミルで粉砕して-200メッシュの粉末にした。この粉末100部とグラファイト25部とを混合してから加圧成形し、さらに100メッシュのニッケル網に包んだのち再び加圧成形して本発明による正極板Aを得た。

[実施例2]

20℃、1Mの硝酸コバルトと1Mの硝酸ニッケルとの混合水溶液2Lを攪拌しながら0.2Mのペルオクソ硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)を含む3Mの水酸化ナトリウム水溶液6Lを徐々に加えたのち、2時間静置する。その後フィルターで沈殿物を濾過して湯洗したのち110℃で1時間乾燥する。その後ボールミルで粉砕して-200メッシュの粉末にした。この粉末100部とカーボニルニッケル粉末15部との混合粉末を1wt%のカルボキシメチルセルロースの水溶液40部で混練してペースト状にする。その後このペーストを厚さ1mmの発泡ニッケル体(商品名セルメット、住友電工製)に直接充塞したのち100℃で1時間乾燥し、つづいてポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性

ディスパーション溶液に1時間浸漬してから、さらに80℃で1時間乾燥して本発明による正極板Bを製作した。

[実施例3]

20℃、1Mの塩化コバルトと1Mの塩化ニッケルとの混合水溶液2Lを攪拌しながら200mLのシュウ酸と3Mの水酸化ナトリウム水溶液6Lを徐々に加えたのち、2時間静置する。その後フィルターで沈殿物を濾過して湯洗したのち110℃で1時間乾燥する。その後ボールミルで粉砕して-200メッシュの粉末にした。この粉末100部とグラファイト25部とプロピレングリコール60部とをよく混練したのち、ポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性ディスパーション溶液2部を加えてさらに混練してから加圧ローラーでシート状にして、20メッシュのニッケル網の両面に圧着した。その後150℃で1時間乾燥して本発明による正極板Cを得た。

こうして製作した正極板1枚と対板としてニッケル板2枚と電解液として5.0Mの水酸化カリウ

ム水溶液とを用いてフラジッドタイプの半電池を製作し、20℃、0.1C/Aで10時間充電したのち、1C/Aで0V(vs. Hg/HgO)まで放電するというリサイクル試験をおこなった。なお、電流の大きさはコバルトとニッケルとが全て活性物質であると、その充放電反応が1電子反応であると仮定した場合の理論容量を基準にした。

さらに比較のために従来の方法による正極板も製作した。すなわち、実施例1において次亜硫酸ナトリウムを用いないで製作した正極板Dについても同様な試験をおこなった。これらの正極板の活性物質利用率の充放電リサイクルにともなう変化を第1図に示す。なお、活性物質利用率は極板に保持された活性物質のコバルトとニッケルとが固溶体を形成し、充電によって $[Co(Ni)OOH]$ となり、放電によって $[Co(Ni)(OH)_2]$ となる(7)式の反応にしたがうものとした。



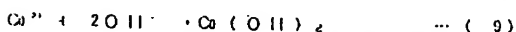
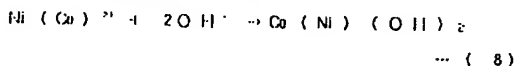
図からわかるように本発明による正極板A、B

およびCの利用率は72~76%であり、水酸化コバルトは水酸化ニッケルに20wt%しか固溶しないという従来の理論に基づいた利用率である60%を超えるに達しており、しかも充放電リサイクルを繰り返してもその利用率は低下していないことがわかる。一方、従来の正極板Dの場合は利用率は60%以下になっている。このことから、本発明による水酸化コバルト正極板は従来の水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶体領域を大幅に拡大することができたものであるということが出来る。

このようにコバルトとニッケルとの混合酸性溶液を酸化剤とアルカリ性溶液とで処理して得られる生成物を活性物質として用いた水酸化コバルト正極板の利用率が向上する理由はつぎのように考えられることができる。

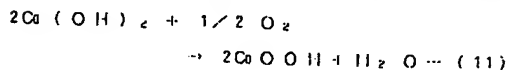
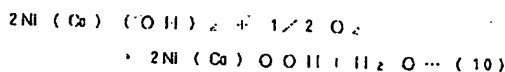
すなわち、従来の方法のようにコバルトイオンとニッケルイオンを含む混合酸性溶液をアルカリ水溶液で処理するとコバルトイオンの一部は(8)式によってニッケルイオンと共に水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体を形成し、同時

に(9)式によって遊離の $\text{Co}(\text{OH})_2$ も生成する。この $\text{Co}(\text{OH})_2$ は充電すると前述したように放電が著しく困難なオキシ水酸化コバルトになるので利用率が低下する。



このように水酸化ニッケルと固溶体を形成しない遊離の水酸化コバルトが生成するのは水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが同時に共沈しないためであると考えられる。すなわち、水酸化コバルトが沈澱し始める pH は水酸化ニッケルの場合に比して高い値であるので、水酸化物の生成が選択的となるため固溶領域が限定されて遊離の水酸化コバルトが生成する。それに対して本発明のように過塩素酸リトリウム、シュウ酸あるいはペリオクソ硫酸カリウム等の酸化剤を用いると、(8)式および(9)式で生成した水酸化物の選択的な結晶成長がおこらないうちに、酸化剤によって発生する酸素によって(10)式および(11)式にし

たがって酸化をうりオキシ水酸化物となる。この場合の反応は選択性がないために微粒子である遊離の $\text{Co}(\text{OH})_2$ が CoOOH になるときには、その周囲にあつて水酸化コバルトを一部溶解した微粒子の水酸化ニッケルも同時に $\text{Ni}(\text{Co})\text{OOH}$ となる。

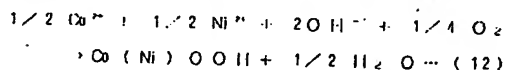


したがって、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ および $\text{Ni}(\text{Co})(\text{OH})_2$ がそれぞれ CoOOH と $\text{Ni}(\text{Co})\text{OOH}$ に変化する際の結晶の成長はほぼ同じ速度でおこることになり、その結晶の成長過程には結晶の再配列がおこりやすいものと考えられる。そのために酸化反応が終了したときには遊離の CoOOH の生成は少なく、 CoOOH と NiOOH との固溶体が生ずるものとして(12)式によって生成するものと考えられる。

この $\text{Co}(\text{Ni})\text{OOH}$ は正極活性物質として考える

と、すでに充電が終了した状態と同じであるので、そのまま電池の正極活性物質として用いる場合には負極板の活性物質の状態、例えばカドミウム負極板においては Cd と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、亜鉛負極板においては Zn と ZnO の割合を考慮しなければならない。

放電状態の $\text{Co}(\text{Ni})(\text{OH})_2$ にするためには、エチルアルコール等で処理するか、アルカリ水溶液中で電気化学的に還元すればよい。



以上述べたように本発明による正極板は水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域が大幅に広がるために活性物質利用率が向上したものであると考えることができる。

さて、水酸化コバルト正極板の最大の特徴は水酸化ニッケル正極板に比して、酸素の発生反応が主としておこっている充電終期と活性物質の充電反応がおこっている充電過程の電位差 ΔE が大きいことである。ここで実施例1で硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合割合を変えて製作した本発明

による正極板A'および第1図の従来の正極板D'すなわち硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合水溶液をアルカリ水溶液で処理して活性物質を作る際に、硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合割合を変えて製作した正極板D'について第1図の場合と同様な実験をおこなった。3リイクル目の放電試験結果から求めた ΔE および活性物質利用率と活性物質中のニッケル含有量 $(\text{Ni}/(\text{Co}+\text{Ni}) \times 100)$ との関係をそれぞれ第2図および第3図に示す。

第2図より水酸化コバルト正極板の特徴である充電終期と充電過程の電位との差が150mV以上あるのはニッケルの含有量が0~65%の範囲であり、本発明による正極板A'と従来の正極板D'との間にはほとんど差が認められないことがわかる。また第3図より、本発明による正極板A'の利用率は従来の正極板D'のものよりニッケルの含有量が10~80wt%の領域でよくなっていることがわかる。とくに従来の正極板D'はニッケルの含有量が80wt%以下で、すなわちコバルトの含有量

が20wt%以上の領域で利用率が低下しているのに対して、本発明による正極板A'の場合はニッケルの含有量が50wt%以下、すなわちコバルトの含有量が50wt%以上と利用率が低下する傾向が認められる。このことは本発明による正極板は水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域が広がっていることを意味しているといえる。

第2図で水酸化コバルト正極板の特徴が確認できる水酸化ニッケルの含有量は65wt%以下であり、また第3図で活物質利用率が50%以上となるニッケルの含有量は35wt%以上であることから、水酸化コバルトに含有させる水酸化ニッケルの量は35～65wt%が適当であるといえる。

以上のように本発明は通常の水酸化ニッケル正極板とは全く異なる水酸化コバルト正極板に関するもので、従来の水酸化コバルト正極板の活物質利用率を著しく高めることに成功したものである。さらに本発明は高容量のコバルト・カドミウム電池、コバルト・亜鉛電池およびコバルト・鉄電池を提供することができる。

なお、実施例の酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム、シュウ素およびペリオクソ酸カリウムを用いたが、他の酸化剤、例えば過酸化水素あるいは過マンガン酸カリウム等でも同様な効果が得られることは言うまでもない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による水酸化コバルト正極板A、BおよびCと、従来の水酸化コバルト正極板Dとの充放電サイクル経過にともなう活物質利用率の変化を比較した図、第2図は本発明による水酸化コバルト正極板A'および従来の水酸化コバルト正極板D'の充電終期と充電過程の電位とニッケルの含有量との関係を比較した図、第3図は本発明による水酸化コバルト正極板A'と従来の水酸化コバルト正極板D'の、活物質利用率とニッケルの含有量の関係を比較した図である。

代理人 弁護士 鈴木



図 1

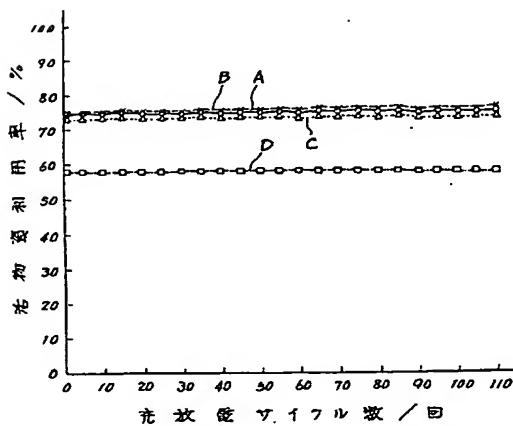


図 2

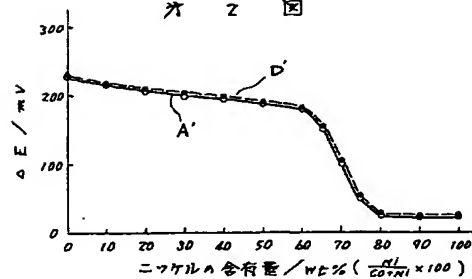


図 3

